Lekce II

Roothaanovy rovnice, báze ...

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_i|\chi_i\rangle$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}}|\chi_1(1)\ \dots\ \chi_N(N)|$$

– Operátor nábojové hustoty N-~~částic~~ elektronů

$$\hat\rho(\vec r) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec r - \vec r_i)$$

$$\rho(\vec r) = \langle\Psi|\hat\rho|\Psi\rangle_r = \sum_i^N \frac{1}{N!}\int d^3r\, |\chi_1(1)\dots\chi_N(N)|^* |\chi_1(1)\ \dots\ \chi_N(N)|\,\delta(\vec r - \vec r_i)$$

$$\rho(\vec r) = \frac{N(N-1)!}{N!}\sum_{i=1}^{N}|\chi_i(r)|^2$$

$$\Downarrow$$

$$\langle\vec r|\hat J|\chi_a\rangle = \chi_a(\vec r)\int d^3r'\,\frac{\rho(\vec r')}{|\vec r - \vec r'|}$$

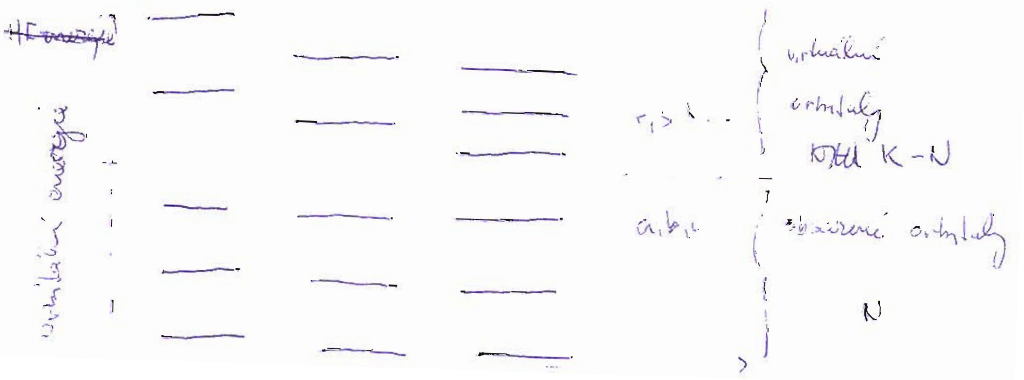
Před RHF

Pojem virtuálních orbitalů — Roothaanovy rovnice mají dimenzi K.

⇒ nalezím K (o 1-ní vlna) nejnižších vl. vektorů, ale mám jenom N-elektronů.

Na nejnižší energii vede obsazení spinorbitalů s nejnižšími vl. čísly. Ale libovolná obsazovací schemata vede na variačně stabilní řešení. ~~[illegible]~~ Jedná se o HF aproximaci excitovaných stavů.

~~HF energie~~



kvalita báze

Lekce II | Roothanovy rovnice, baze

Hartree-Fockovy rovnice

$$\langle g_k | (\hat{h} + \hat{J} - \hat{K}) | \chi_i \rangle = \varepsilon_i | \chi_i \rangle$$

$$|\chi_i\rangle = \sum_{j=1}^{K} c_{ji} |g_j\rangle \qquad \sum_j (h_{kj} + J_{kj} - K_{kj}) c_{ji} = \sum_j c_{ji} S_{kj} \varepsilon_i$$

$$\boxed{(\underline{h} + \underline{J} - \underline{K}) \underline{C} = \underline{S} \underline{C} \underline{\varepsilon}}$$

Zobecněný problém vl. čísel

$$\boxed{FC = SC\varepsilon} \qquad C = \left(\; | \; | \; | \; \ldots \right)$$

Možné řešení: $\underbrace{S^{-1/2} F S^{-1/2}}_{\bar{F}} \underbrace{S^{1/2} C}_{\bar{C}} = S^{1/2} C \varepsilon$

$= \bar{C} \varepsilon$ .. nedoporučuji. Použít přímé rutiny ~~BLA~~ LAPACK

Příklad 1 Closed-shell ... RHF

$$J_{kj} = \langle g_k | \hat{J} | g_j \rangle = \sum_{i=1}^{N} [g_k g_j | \chi_i \chi_i] = \sum_{i=1}^{N} \sum_{lm}^{K} c_{li}^* c_{mi} [g_k g_j | g_l g_m]$$

$$\overset{cs}{=} 2 \sum_{lm}^{K} D_{lm} [kj | lm]$$

$$K_{kj} = \langle g_k | \hat{K} | g_j \rangle = \sum_{i=1}^{N/2} [g_k \chi_i | \chi_i g_j] = \sum_{lm} D_{lm} [k m | l j]$$

Příklad 2 Open-Shell UHF. 2 sady rovnic:

$$(h + J^\alpha - K^\alpha) C^\alpha = S C^\alpha \varepsilon^\alpha$$

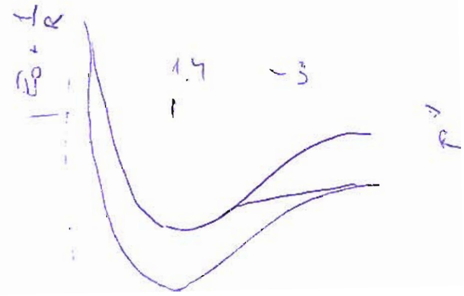
$$(h + J^\beta - K^\beta) C^\beta = S C^\beta \varepsilon^\beta$$

$$J^\alpha_{kj} = J^\beta_{kj} = \sum_{lm}^{K} \sum_{i=1}^{N^\alpha} c_{li}^{\alpha *} c_{mi}^\alpha [kj | lm] + \sum_{lm}^{K} \sum_{i=1}^{N^\beta} c_{li}^{\beta *} c_{mi}^\beta [kj | lm]$$

$$K^\alpha_{kj} = \sum_{i=1}^{N^\alpha} c_{li}^{\alpha *} c_{mi}^\alpha [km | lj]$$

Pople-Nesbet

Příklad 3 ROHF ... N/2+1 spinorbitalů



VIZ - PAGE 0

- Typický průběh HF kódu.

1.) Pro fixní geometrii spočti integrály v bázi $\{g_i\}$ $[k_j|lm]$

2-el – 4-index, komprese používající symetrii. Problém 256 bází.

1-el – $\langle g_i|h|g_j\rangle$

2.) Použij semiempirickou metodu na odhad C_{ij}

3.) Sestav Fockovu matici $F = h + J - K$

4.) Diagonalizace s vlastními vektory C_{ij}

5.) Test konvergence, ΔE_0^{it}, ΔD_{ij}^{it}, ..

Změna geometrie → začíná se krokem 1)

Používané báze

- Rovinné vlny, nezáleží na centrech atomů, lehké energetické gradienty
- ~~Báz~~ Báze založené na atomových orbitalech. Na začátku byly ~~báz~~

Slaterovy orbitaly (STO) ~~$s_i(\vec{r} - \vec{R}_A) = N$~~

~~$s_i(n_x, n_y, n_z, \vec{R}_A, \vec{r}) = N(\vec{r} - \vec{R}_A)$~~

- $$s_i(n_x, n_y, n_z, \vec{R}_A, \vec{r}) = N (x - A_x)^{n_x} (y - A_y)^{n_y} (z - A_z)^{n_z} e^{-\xi_i|\vec{r} - \vec{R}_A|}, \quad \int |s|^2 = 1$$

$[ij|kl]$ .. problematické pro více než 2 centra

primitivní Gaussovy

- $$g_i(n_x, n_y, n_z, \vec{R}_A, \vec{r}) = N (x - A_x)^{n_x} (y - A_y)^{n_y} (z - A_z)^{n_z} e^{-\alpha_i(\vec{r} - \vec{R}_A)^2}$$

(GTO)

$[ij|kl]$ .. analytické výrazy v error fcích, Shavittových fcích, nekompletních gamma fcích.

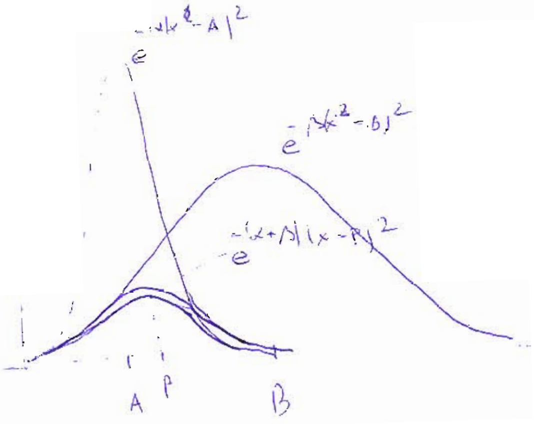
$$[ss|ss] \text{ Př.} = \int \underbrace{e^{-\alpha(\vec{r} - \vec{A})^2} e^{-\beta(\vec{r} - \vec{B})^2}}\; \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\; \underbrace{e^{-\gamma(\vec{r}' - \vec{C})^2} e^{-\delta(\vec{r}' - \vec{D})^2}}$$

$$\vec{P} = \frac{\alpha\vec{A} + \beta\vec{B}}{\alpha + \beta}$$

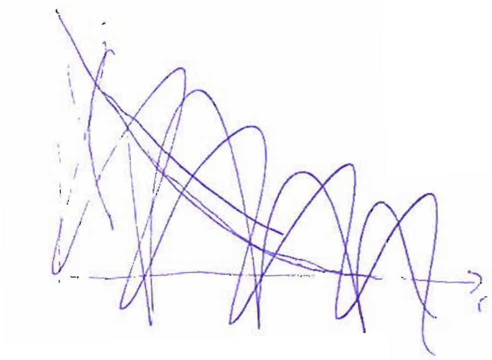
$$e^{-(\alpha+\beta)(\vec{r} - \vec{P})^2} F(\alpha, \beta, \vec{A}, \vec{B}) \qquad e^{-(\gamma+\delta)(\vec{r} - Q)^2} F(\gamma, \delta, \vec{C}, \vec{D})$$

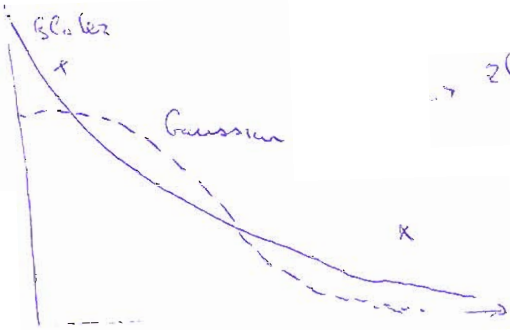
$$\frac{1}{r} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} ds\, e^{-r^2 s^2} \quad \text{vede na separaci } x, y, z$$

Produkt Gaussiánů →



Slater vs Gaussian





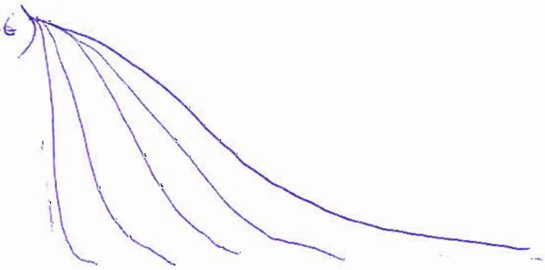
→ zlyhává pro $r \to 0$
$r \to \infty$

Kontrahované Gaussovské báze

$$g_\mu(n_x, n_y, n_z, \vec{R}_A, \vec{r}) = \sum_{p=1}^{L} d_{p\mu}\, g_p(n_x, n_y, n_z, \vec{R}_A, \vec{r})$$

Optimalizace $d_{p\mu}$ – fit na STO (STO-3G)

– fit na atomární energie



– Minimální báze pro H_2

– Double zeta báze, triple zeta ...

valence double zeta, ...

Přidání polarizačních funkcí .. vyšší l. Proč se jim říká polarizační?